



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ **Offenlegungsschrift**
①⑩ **DE 44 04 701 A 1**

②① Aktenzeichen: P 44 04 701.0
②② Anmeldetag: 15. 2. 94
②③ Offenlegungstag: 17. 8. 95

⑤① Int. Cl.⁸:
C 08 L 75/04
C 08 J 9/00
C 08 K 3/36
C 08 G 18/08
F 16 L 59/00
// (C08K 3/36,
9:06)C08J 9/02,9/08
(C08G 18/08,101:00)

DE 44 04 701 A 1

⑦① Anmelder:
Hoechst AG, 65929 Frankfurt, DE

⑦② Erfinder:
Behme, Klaus Jürgen, Dipl.-Ing., 65817 Eppstein, DE;
Jansen, Rolf-Michael, Dr., 65799 Kelkheim, DE;
Zimmermann, Andreas, Dr., 64347 Griesheim, DE

⑤④ Verbundschaumstoffe, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft einen Verbundschaumstoff, enthaltend 10 bis 90 Vol.-% SiO_2 -Xerogel-Partikel und 90 bis 10 Vol.-% eines Polyurethanschaums, ein Verfahren zu seiner Herstellung sowie seine Verwendung.

DE 44 04 701 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 06. 95 508 033/281

6/31

Beschreibung

Die Erfindung betrifft neuartige Verbundschaumstoffe aus SiO_2 -Xerogel-Partikeln und Polyurethanschaumstoffen, sowie deren Herstellung und Verwendung.

5 Konventionelle Polyurethanschaumstoffe werden in der Regel unter Verwendung von organischen Treibmitteln, wie Fluor- oder Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FKW oder FCKW) oder Kohlenwasserstoffen (Pentan-Isomere) hergestellt. Das in den Zellen des Schaumstoffs eingeschlossene Treibmittel ist für das hohe Wärmedämmvermögen (Wärmeleitfähigkeit 0,020–0,025 W/mk) verantwortlich. Diese Treibmittel belasten aber bei einem hohen Halogenanteil die Umwelt, da sie durch Diffusion zumindest teilweise aus dem Schaumstoff
10 emittieren. Die weniger umweltbelastenden halogenfreien Kohlenwasserstoffe haben wegen ihrer Brennbarkeit Nachteile bei der Herstellung und Anwendung der Schaumstoffe.

SiO_2 -Aerogele besitzen ein den Polyurethanschaumstoffen vergleichbares Wärmedämmvermögen. Sie sind jedoch nicht in beliebiger Formgebung herstellbar, sind bruchempfindlich und zeigen nur eine geringe Druckfestigkeit.

15 SiO_2 -Aerogele werden durch einen Sol-Gel-Prozeß aus geeigneten Precursormaterialien in einem Lösungsmittel und anschließende Trocknung bei überkritischen Werten von Temperatur und Druck hergestellt. Solche Verfahren sind beispielsweise in EP-A-0 396 076 und WO 92/03378 beschrieben. Diese Trocknungstechnik ist aber sehr aufwendig.

Es wurde bereits beschrieben (deutsche Patentanmeldung P 43 42 548.8), daß man SiO_2 -Gele bei unterkritischen Bedingungen trocknen kann, wenn man sie vor dem Trocknen mit einem Silylierungsmittel behandelt. Die dabei erhaltenen Produkte werden im folgenden als " SiO_2 -Xerogele" bezeichnet. Sie sind hervorragende Wärmeisolationismittel und enthalten außer SiO_2 nur Luft (in den Poren). Sie lassen sich jedoch nicht ohne weiteres in beliebige, für die Wärmedämmung erwünschte Formen bringen, und ihre mechanische Festigkeit ist relativ gering.

25 Die SiO_2 -Xerogele werden gemäß der oben erwähnten deutschen Patentanmeldung (P 43 42 548.8) dadurch hergestellt, daß man

- a) eine wäßrige Wasserglaslösung mit Hilfe eines sauren Ionenaustauscherharzes oder einer Mineralsäure auf einen pH-Wert $\leq 2,2$ bringt,
- 30 b) die dabei entstandene Kieselsäure durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polymerisiert und, falls in Schritt a) eine Mineralsäure benutzt wurde, das Gel mit Wasser elektrolytfrei wäscht,
- c) das in Schritt b) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.-% ist,
- d) das in Schritt c) erhaltene Gel mit einem Silylierungsmittel umsetzt,
- 35 e) das in Schritt d) erhaltene silylierte Gel bei -30 bis 200°C und 0,001 bis 20 bar trocknet.

In Schritt a) wird vorzugsweise ein saures Ionenaustauscherharz eingesetzt; dabei sind vor allem solche geeignet, die Sulfonsäuregruppen enthalten. Falls man Mineralsäuren einsetzt, sind vor allem Salzsäure und Schwefelsäure geeignet. Als Wasserglas wird im allgemeinen Natrium- oder Kaliumwasserglas verwendet.

40 In Schritt b) wird als Base im allgemeinen NH_4OH , NaOH , KOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder kolloidale Kieselsäure eingesetzt. Falls in Schritt a) eine Mineralsäure verwendet wurde, wird das mit Hilfe der Base erzeugte SiO_2 -Gel mit Wasser elektrolytfrei gewaschen; vorzugsweise wird dabei solange gewaschen, bis das ablaufende Wasser dieselbe elektrische Leitfähigkeit hat wie entmineralisiertes Wasser.

Vor Schritt c) läßt man das Gel vorzugsweise altern, und zwar im allgemeinen bei 20 bis 90°C , vorzugsweise bei 20 bis 70°C , und einem pH-Wert von 6 bis 11, vorzugsweise 6 bis 9. Die Zeit dafür beträgt im allgemeinen 1 bis 48 Stunden, insbesondere 1 bis 24 Stunden.

In Schritt c) wäscht man das Gel vorzugsweise solange mit einem organischen Lösungsmittel, bis der Wassergehalt des Gels kleiner als 2 Gew.-% ist. Als Lösungsmittel werden im allgemeinen aliphatische Alkohole, Ether, Ester oder Ketone, oder aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe verwendet. Bevorzugte Lösungsmittel sind Methanol, Ethanol, Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dioxan, n-Hexan, Toluol. Man kann auch Gemische aus den genannten Lösungsmitteln verwenden. Man kann auch zuerst das Wasser mit einem Alkohol auswaschen und dann diesen mit einem Kohlenwasserstoff auswaschen.

Die Schritte a) bis c) werden im allgemeinen bei einer Temperatur zwischen dem Gefrierpunkt der Lösung und 70°C durchgeführt.

55 In Schritt d) wird das lösungsmittelhaltige Gel mit einem Silylierungsmittel umgesetzt. Als Silylierungsmittel werden im allgemeinen Silane der Formeln $\text{R}^1_{4-n}\text{SiCl}_n$ oder $\text{R}^1_{4-n}\text{Si}(\text{OR}^2)_n$ mit $n = 1$ bis 3 eingesetzt, wobei R^1 und R^2 unabhängig voneinander C_1 – C_6 -Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl sind. Auch Silazane sind geeignet. Vorzugsweise verwendet man Mono-, Di- oder Trimethylchlorsilan, Trimethylmethoxysilan oder Hexamethyldisilazan. Die Umsetzung wird im allgemeinen bei 20 bis 100°C , vorzugsweise 30 bis 70°C durchgeführt, wenn
60 nötig in einem Lösungsmittel.

Vor Schritt e) wird das silylierte Gel vorzugsweise mit einem protischen oder aprotischen Lösungsmittel gewaschen, bis unumgesetztes Silylierungsmittel im wesentlichen entfernt ist (Restgehalt ≤ 1 Gew.-%). Geeignete Lösungsmittel sind dabei die bei Schritt c) genannten. Analog sind die dort als bevorzugt genannten Lösungsmittel auch hier bevorzugt.

65 In Schritt e) wird das silylierte, und vorzugsweise danach gewaschene Gel bei Temperaturen von -30 bis 200°C , vorzugsweise 0 bis 100°C , sowie Drücken von 0,001 bis 20 bar, vorzugsweise 0,01 bis 5 bar, insbesondere 0,1 bis 2 bar, getrocknet. Höhere Temperaturen als 200°C und/oder höhere Drücke als 20 bar sind ohne weiteres möglich, aber sie sind mit überflüssigen Aufwand verbunden und bringen keine Vorteile mit sich. Der Vorteil des

erfindungsgemäßen Verfahrens liegt darin, daß bei der Trocknung Temperaturen und Drücke genügen, die für die üblichen Lösungsmittel weit unter deren kritischen Temperaturen und Drücke liegen. Die Trocknung wird im allgemeinen so lange fortgeführt, bis das Gel einen Lösungsmittel-Restgehalt von weniger als 0,1 Gew.-% hat.

Die auf diese Art hergestellten SiO_2 -Xerogel-Partikel haben im allgemeinen einen Durchmesser von 0,01 – 30 mm, und eine Dichte von 0,08 bis 0,2 g/cm³.

Die Wärmeleitfähigkeit eines kompakten SiO_2 -Xerogel-Partikels liegt bei 0,01 bis 0,02 W/mk. Die Wärmeleitfähigkeit (λ -Wert) einer Schüttung aus solchen Partikeln ist von der Partikelgröße abhängig. Eine Schüttung aus großen Partikeln enthält große, mit Luft gefüllte Hohlräume, und daher hat die Schüttung fast denselben λ -Wert wie Luft (0,037 W/mk), wie in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

Partikelgröße (mm)	Partikelform	Wärmeleitfähigkeit (W/mk, 24 °C)
10 - 30	Stäbe	0,033
1 - 5	Granulat	0,024
< 1	Pulver	0,021

Die Verwendung oder Mitverwendung von kleinen SiO_2 -Xerogel-Partikeln (Durchmesser < 1 mm) in loser Schüttung hat ebenfalls Nachteile, da bei ihrer Verarbeitung eine starke Staubentwicklung auftritt. Derartig kleine Partikel verdichten sich, entsprechend der Höhe der Schüttung, unter dem Einfluß der Schwerkraft nach einer gewissen Zeit, da ihre mechanische Festigkeit, wie oben erwähnt, relativ gering ist. Diese Verdichtung führt wieder zu großen luftgefüllten Hohlräumen und somit zu einer Verschlechterung der Isolationswirkung.

Es wurde nun gefunden, daß man Wärmedämmstoffe mit hoher mechanischer Festigkeit und hoher Wärmedämmfähigkeit in beliebigen geometrischen Formen herstellen kann, wenn man die SiO_2 -Xerogel-Partikel mit Polyurethanschaum umschäumt. Dazu werden SiO_2 -Xerogel-Partikel in einen entsprechend geformten Behälter geschüttet und mit einem Gemisch versetzt, das die für die Polyurethanschaum-Synthese erforderlichen Komponenten erhält. Der aushärtende Polyurethanschaum umhüllt die Partikel und verbindet sie miteinander in der vorgesehenen Form. Das Volumen der Schüttung der Partikel soll dabei 10–90% des Volumens des fertigen Verbundschaumstoffs betragen, d. h. 10–90% des Volumens des geformten Behälters, in dem dieser hergestellt wird. 90–100% des Volumens des fertigen Verbundschaumstoffs entfallen auf den Polyurethanschaum.

Die so hergestellten Verbundschaumstoffe können als Bauplatten, Bauelemente oder als Bauteile von Kühlgeräten und anderen wärmedämmenden Hohlkörpern dienen.

Die Herstellung und Anwendung von Polyurethanschaum ist bekannt und beispielsweise in Kunststoff-Handbuch, Band VII, Polyurethane, Carl Hanser-Verlag München, Wien, 3. Auflage (1993), insbesondere Seiten 271–282, sowie in EP-A-0 077 964, EP-A-0 334 059, DE-AS 19 64 138 (GB-PS 1 209 243) beschrieben.

In Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie (1980), Band 19, Seiten 301 bis 341, sind die verwendbaren Rohstoffe und die möglichen Verfahren zur Herstellung von Polyurethanhartschaumstoffen zusammenfassend beschrieben.

Des weiteren sind entsprechende Hinweise in Kirk-Othmer, Encycl. of Chem. Technology, 3rd edition, Vol. 11 (1980), Pages 87–89 und Vol. 23 (1983), Pages 576–607 zu finden.

Als Treibmittel für das Polyurethan wird vorzugsweise CO_2 verwendet, das bei der Polyurethan-Synthese aus Polyisocyanaten und Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Wasserstoffatomen (sowie gegebenenfalls weiteren üblichen Zusatzmitteln) durch Zusatz von Wasser erzeugt wird. Es können statt CO_2 auch sogenannte "physikalische Treibmittel", nämlich leicht flüchtige organische Substanzen, z. B. Kohlenwasserstoffe oder halogenierte Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Diese haben aber die eingangs beschriebenen Nachteile.

Der so hergestellte SiO_2 -Xerogel-Polyurethan-Verbundschaumstoff hat eine Dichte von 0,05 bis 0,3 g/cm³ und enthält 10 bis 90 Vol.-% SiO_2 -Xerogel-Partikel und 90 bis 10 Vol.-% eines Polyurethanschaums. Die Volumenprozent sind dabei auf das Volumen des fertigen Verbundschaumstoffs bezogen. Die Wärmeleitfähigkeit des Verbundschaumstoffs liegt bei 0,018 bis 0,030 W/mk.

Die Erfindung soll an einem Beispiel näher verdeutlicht werden.

Beispiel

a) Herstellung eines SiO_2 -Xerogel-Granulats

2 l einer Natriumwasserglaslösung (SiO_2 -Gehalt 6 Gew.-% und $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ Verhältnis von 2 : 3) wurden über

eine ummantelte Glaskolonne (Länge = 100 cm, Durchmesser = 8 cm), die mit 1 l eines sauren Ionenaustauscherharzes (Styroldivinylbenzol-Copolymer mit Sulfonsäuregruppe, handelsüblich unter dem Namen Duolite C 20) gefüllt war, geleitet (ca. 70 ml/min). Die Kolonne wurde bei einer Temperatur von 5°C betrieben. Die am unteren Ende der Kolonne ablaufende Kieselsäurelösung hatte einen pH-Wert von 1,2. Diese Lösung wurde mit einer 0,5 molarer NH_4OH -Lösung auf einen pH von 5,5 gebracht und anschließend mit Hilfe einer Ultraschalldüse versprüht. Das feuchte Gelgranulat wurde noch 24 h bei 50°C und einem pH-Wert von 6 nachgereift. Anschließend wurde das Wasser mit 6 l Aceton bei 50°C extrahiert und das acetonhaltige Gel mit Trimethylchlorsilan (TMCS) silyliert (0,05 g TMCS pro Gramm nasses Gel, Reaktionsdauer 4 h bei 50°C) und dann nochmals mit 1 l Aceton nachgewaschen. Die Trocknung des Gels erfolgte an der Luft (3 Stunden bei 40°C, dann 2 Stunden bei 50°C und 12 Stunden bei 150°C).

Das so erhaltene, transparente SiO_2 -Xerogel-Granulat hatte eine Schüttdichte von ca. 0,1 g/cm³. Die spezifische Oberfläche lag bei 950 m²/g und die Wärmeleitfähigkeit bei 0,021 W/mk. Der Teilchendurchmesser betrug 0,1 bis 1 mm.

15 b) Herstellung eines SiO_2 -Xerogel-Polyurethan-Verbundschaumstoffes

Eine nicht gasdicht schließende Plattenform vom 50 cm × 50 cm × 4 cm wurde mit 800 g der unter a) hergestellten SiO_2 -Xerogel-Partikel nahezu vollständig gefüllt, und anschließend wurde ein Gemisch folgender Zusammensetzung aufgegeben:

- 20 65 g eines Polyethers der Hydroxylzahl 35, welcher durch Anlagerung von Propylenoxid und Ethylenoxid an Glycerin erhalten wurde,
- 20 g eines Polyethers der Hydroxylzahl 380 auf Basis Saccharose, Propylenglykol und angelagertem Propylenoxid,
- 15 g eines Reaktionsprodukts aus 1 Mol Nonylphenol und 8 Mol Ethylenoxid,
- 25 20 g Wasser,
- 1 g eines Siloxanpolyether-Copolymers als Schaumstabilisator,
- 2 g Dimethylethanolamin,
- 0,2 g Bis-(dimethylaminoethyl)-ether,
- 120 g rohes 4,4'-Dicyanatodiphenylmethan.

30 Die Form wurde anschließend verschlossen, wonach die SiO_2 -Xerogel-Partikel vom entstehenden Polyurethanschaum umhüllt wurden. Es resultierte nach einer Formstandzeit von 10 Minuten eine harte Verbundschaum-Platte mit einer Dichte von 0,14 g/cm³ und einer anfänglichen Wärmeleitfähigkeit von 0,020 W/mk, die sich im Verlauf von 1 Woche auf 0,022 W/mk erhöhte. Dieser Wert war nach weiterer Lagerung von 2 Monaten unverändert. Der Verbundschaumstoff enthielt 80 Vol.-% SiO_2 -Xerogel-Partikel und 20 Vol.-% Polyurethanschaum.

Patentansprüche

1. Verbundschaumstoff, enthaltend
 - 40 a) 10—90 Vol.-% SiO_2 -Xerogel-Partikel mit einer Dichte von 0,05—0,2 g/cm³ und
 - b) 90—10 Vol.-% eines Polyurethanschaums.
2. Verbundschaumstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die SiO_2 -Xerogel-Partikel dadurch erhältlich sind, daß man
 - 45 a) eine wäßrige Wasserglaslösung mit Hilfe eines sauren Ionenaustauscherharzes oder einer Mineralsäure auf einen pH-Wert $\leq 2,2$ bringt,
 - b) die dabei entstandene Kieselsäure durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polymerisiert und, falls in Schritt a) eine Mineralsäure benutzt wurde, das Gel mit Wasser elektrolytfrei wäscht,
 - c) das in Schritt b) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.-% ist,
 - 50 d) das in Schritt c) erhaltene Gel mit einem Silylierungsmittel umsetzt,
 - e) das in Schritt d) erhaltene silylierte Gel bei -30 bis 200°C und 0,001 bis 20 bar trocknet.
3. Verbundschaumstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die SiO_2 -Xerogel-Partikel einen Durchmesser von 0,01 bis 30 mm haben.
4. Verbundschaumstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyurethanschaum mit Hilfe von CO_2 als Treibmittel geschäumt wird.
5. Verfahren zur Herstellung eines Verbundschaumstoffs, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Schüttung aus SiO_2 -Xerogel-Partikeln einer Dichte von 0,05 bis 0,2 g/cm³ mit Polyurethanschaum umschäumt, wobei das Volumen der Schüttung 10—90 Vol.-% des beabsichtigten Volumens des Verbundschaumstoffs beträgt.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die SiO_2 -Xerogel-Partikel dadurch erhältlich sind, daß man
 - 55 a) eine wäßrige Wasserglaslösung mit Hilfe eines sauren Ionenaustauscherharzes oder einer Mineralsäure auf einen pH-Wert $\leq 2,2$ bringt,
 - b) die dabei entstandene Kieselsäure durch Zugabe einer Base zu einem SiO_2 -Gel polymerisiert und, falls in Schritt a) eine Mineralsäure benutzt wurde, das Gel mit Wasser elektrolytfrei wäscht,
 - c) das in Schritt b) erhaltene Gel mit einem organischen Lösungsmittel solange wäscht, bis der Wassergehalt des Gels ≤ 5 Gew.-% ist,
 - 60 d) das in Schritt c) erhaltene Gel mit einem Silylierungsmittel umsetzt,

- e) das in Schritt d) erhaltene silylierte Gel bei -30 bis 200°C und $0,001$ bis 20 bar trocknet.
7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die SiO_2 -Xerogel-Partikel einen Durchmesser von $0,01$ bis 30 mm haben.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Polyurethanschaum mit Hilfe von CO_2 als Treibmittel geschäumt wird.
9. Verwendung des Verbundschaumstoffs gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Wärmedämmung.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -